

ZnO : V³⁺ 晶体光谱和电子顺磁共振谱的理论研究

冯文林^{1,3}, 吴晓轩^{2,3,4}, 郑文琛^{3,4}

- 1. 重庆工学院数理学院应用物理系, 重庆 400050
- 2. 中国民航飞行学院物理教研室, 四川 广汉 618307
- 3. 四川大学材料科学系, 四川 成都 610064
- 4. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016

摘要 采用强场耦合图像, 建立了 $3d^2$ 电子组态在三角对称中的 45×45 能量矩阵, 通过对角化完全能量矩阵的方法, 计算出了 ZnO : V³⁺ 晶体的 45 条光谱能级和 5 个电子顺磁共振谱参量(零场分裂 D , g 因子 $g_{//}$, g_{\perp} 和超精细结构常数 $A_{//}$, A_{\perp}), 计算结果与实验数值能很好地符合。计算中还发现 V³⁺ 杂质中心的局部结构与基质晶体的结构不一致, 即 V³⁺ 在 ZnO 中并不占据准确的 Zn²⁺ 位置, 而是沿 c_3 轴方向位移一段距离 $\Delta Z \approx 0.003$ nm。作者对上述这些结果的合理性进行了讨论。

关键词 光谱; 电子顺磁共振谱; 晶体场理论; ZnO : V³⁺

中图分类号: O433; O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)09-1689-03

引言

ZnO 是一种重要的新一代宽禁带半导体, 其室温禁带宽度 $E_g \approx 3.37$ eV。它是制作紫外光电子器件的理想材料^[1, 2]。由于它在常温下存在紫外受激发射, 也是可望实现固体紫外及蓝光激光器的重要材料^[3, 4]。过渡及稀土金属离子进入 ZnO 后会极大地影响其电、磁和光学性质, 因此, 含过渡和稀土离子杂质的 ZnO 的光谱和电子顺磁共振(EPR)谱的研究就受到人们极大关注^[5-9]。V³⁺ 离子在 ZnO 中的光谱^[8]和 EPR 谱^[9]已被测量, 但对由此获得的光谱能级和 EPR(或自旋哈密顿)参量(零场分裂, g 因子 $g_{//}$, g_{\perp} 和超精细结构常数 $A_{//}$, A_{\perp}), 至今还缺乏统一的结合到杂质结构的理论研究。本文拟采用对角化 $3d^2$ 离子在三角对称中完全能量矩阵的方法, 对 ZnO : V³⁺ 晶体的光谱和 EPR 谱进行理论研究。鉴于光谱的低对称分裂和 EPR 参量对顺磁杂质中心的缺陷结构很敏感, 上述研究还可获得 V³⁺ 杂质中心在 ZnO 中的缺陷结构。我们并对研究结果进行了讨论。

1 理论计算

ZnO 属六方的纤锌矿结构, V³⁺ ($3d^2$) 离子在 ZnO 中替代 Zn²⁺ 离子而处于一个三角对称的四面体位置。对过渡金

属($3d^n$)离子在三角对称晶位, 其能量哈密顿量可表达为

$$H = H_{\text{free}}(B, C) + H_{\text{CF}}(D_q, D_r, D_s) + H_{\text{SO}}(\xi) + H_{\text{Tr}}(\alpha) \quad (1)$$

此处 H_{free} 是自由的 $3d^n$ 离子的哈密顿量(其中 B 和 C 为拉卡参量), H_{CF} 是晶场势(D_s 和 D_r 为三角场参量), H_{SO} 为旋-轨耦合相互作用(ξ 为 $3d^n$ 离子旋-轨耦合参量), H_{Tr} 为 Trees 修正。利用强场图像^[10], 可推出 $3d^2$ 电子组态的三角强场基函数, 进而求得上述哈密顿量 H 的 45×45 完全能量矩阵。对角化这个完全能量矩阵, 就可以计算光谱能级。

从微观的晶体场理论和唯象的自旋哈密顿理论的等效性^[11], 可以求得 $3d^2$ 离子在三角对称中的自旋哈密顿参量的表达式为:

$$\begin{aligned} D &= E(|e^2A_2 \pm 1e_2\rangle') - E(|e^2A_2 0e_2\rangle'), \\ g_{//} &= \langle e^2A_2 1e_2 | 'kL_z + g_s S_z | e^2A_2 1e_2 \rangle', \\ g_{\perp} &= \sqrt{2} \langle e^2A_2 0e_2 | 'kL_x + g_s S_x | e^2A_2 1e_2 \rangle', \\ A_{//} &= P(g_{//} - g_s - \kappa), \\ A_{\perp} &= P'(g_{\perp} - g_s - \kappa) \end{aligned} \quad (2)$$

此处 $E(e^2A_2 M_s e_2 \rangle')$ 和 $|e^2A_2 M_s e_2 \rangle'$ 分别是对角化基态 A_2 中自旋为 M_s 的本征能量和本征函数。 k 是轨道缩减因子, L_i ($i = x, y, z$) 和 S_i 分别为轨道和自旋角动量算符。 g_s (≈ 2.0023) 是自由电子的 g 因子。 P 为偶极超精细结构常数, κ 是芯极化常数。

由于晶体中的 $3d^n$ 基团存在一定的共价性, 在上述矩阵

和公式中, 应引入一个共价缩减因子 N , 这样可以得到^[12-14]

$$B \approx N^4 B_0, C \approx N^4 C_0, \alpha \approx N^4 \alpha_0, \\ \xi \approx N^2 \xi_0, k \approx N^2 \quad (3)$$

上式中, 足标:“0”表示对应参量在自由离子时的值。对自由的 V^{3+} 离子, $B_0 \approx 861 \text{ cm}^{-1}$, $C_0 \approx 4\ 165 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_0 \approx 209 \text{ cm}^{-1}$ ^[15]; $P_0 \approx 150 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ^[16], α_0 设为 70 cm^{-1} , 这个值与其他的 $3d^n$ 离子, 如 Mn^{2+} 离子的 $\alpha_0 \approx 65 \text{ cm}^{-1}$ ^[17] 较接近, 因此可视为是合理的。

据重叠模型^[18], 完全能量矩阵中的三角场参量可表示为:

$$D_\sigma = -\frac{3}{7} \bar{A}_2(R_0) \left[\frac{2}{3} \left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_2} + (3\cos^2\theta - 1) \left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_2} \right] \\ D_\tau = -\frac{1}{7} \bar{A}_4(R_0) \left[\frac{8}{3} \left(\frac{R_0}{R_1} \right)^{t_4} + (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + \right. \\ \left. 7\sqrt{2}\sin^3\theta\cos\theta) \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^{t_4} \right] \quad (4)$$

上式中, t_2 和 t_4 是指数律因子, 对应于点电荷模型, 可以取 $t_2 \approx 3$ 和 $t_4 \approx 5$ ^[18, 19]。 $\bar{A}_2(R_0)$ 和 $\bar{A}_4(R_0)$ 是参考距离为 R_0 [\approx

$\bar{R} \approx (R_1 + 3R_2)/4$] 时的内禀参量。对 $3d^n$ 离子在四面体基团, $\bar{A}_4(R_0) = -27/16D_q$ ^[19, 20]。分析 $3d^n$ 离子基团在许多晶体中的实验数据, 发现 $\bar{A}_2(R_0)/\bar{A}_4(R_0) \approx 8 \sim 12$ ^[19, 21-23], 此处我们取 $\bar{A}_2(R_0) \approx 8\bar{A}_4(R_0)$ 。 R_1 是沿 c_3 轴的金属-配体距, R_2 是其他 3 个等长的金属-配体距, θ 为 R_2 与 c_3 轴的夹角。在 ZnO 基质晶体, 结构测量表明 $R_1 \approx 0.199\ 2 \text{ nm}$, $R_2 \approx 0.197\ 6 \text{ nm}$, $\theta \approx 108.14$ ^[24]。但是杂质离子 V^{3+} 的性质(电荷和电负性等)与它替代的基质离子 Zn^{2+} 的性质不相同, 由于局部晶格弛豫, V^{3+} 附近的局部结构也会与基质晶体的结构不一样。由于 EPR 实验表明 V^{3+} 替代 Zn^{2+} 后仍为三角对称^[9], 类似于 V^{3+} 在纤锌矿结构的 CdS ^[25], 我们可以假设 V^{3+} 并不占据准确的 Zn^{2+} 位置, 而是沿 c_3 轴移动 ΔZ (以位移使 R_1 变小的方向为正)。设

$$N \approx 0.86, D_q = -680 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta Z \approx 0.003 \text{ nm}, \kappa = 0.57 \quad (5)$$

用上述矩阵和公式计算了 ZnO: V^{3+} 的光谱能级和 EPR 参量。计算结果与实验值的对比分别示于表 1 和表 2。

Table 1 The optical spectra of ZnO: V^{3+} crystal

跃迁		计算值	实验值/ cm^{-1} ^[8, 9]	跃迁		计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1} ^[8]		
e^2	3A_2	A	0	0	t^2e	${}^1T_{2b}$	E	13 295	
		E	0.740 2	0.74			t^2e	${}^1A_{1a}$	A
t^2e	3T_2	A	6 975	6 884	t^2e	${}^1T_{2b}$	A	15 815	
		A	6 980	6 887	t^2_e	${}^3T_{1a}$	A	16 493	
		E	7 004		E		16 500		
		E	7 048		E	16 507			
		E	7 516		A	16 522	16 930		
		A	7 550		t^2e	1T_1	A	18 070	
e^2	1E_a	E	8 134		E	18 639			
t^2e	${}^3T_{1b}$	A	10 433		t^2_e	${}^3T_{1a}$	A	18 888	18 551
		E	10 452		E		18 923		
		E	11 339		t^2_e	${}^1T_{2a}$	A	22 812	
		E	11 387		t^2_e	1E_b	E	23 164	
		A	11 415		t^2_e	${}^1T_{2a}$	E	24 990	
		A	11 424	12 100	t^2_e	${}^1A_{1b}$	A	37 007	

Table 2 The EPR spectra of ZnO: V^{3+} crystal

	D/cm^{-1}	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}/(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$A_{\perp}/(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
Calculation	0.740 2	1.949 6	1.931 2	-69	-71
Experiment ^[9]	0.746 4(5)	1.945 1(5)	1.932 9(5)	$\pm 66.0(5)$	$\pm 77.1(5)$

2 讨论

上面的计算表明, 靠采用 4 个可调参量 N , D_q , ΔZ 和 κ , ZnO: V^{3+} 晶体的光谱和 EPR 参量可以用对角化完全能量矩阵的方法满意地解释(见表 1 和表 2), 所以上述方法和参量是合理的。

研究表明 V^{3+} 离子在 ZnO 中并不占据准确的 Zn^{2+} 位置, 而是沿 c_3 轴位移一段距离 $\Delta Z \approx 0.003 \text{ nm}$, 类似的移动也可

在 $3d^n$ 离子在其他三角的四面体基团(如 Ti^{2+} 和 V^{3+} 在 CdS 晶体^[25], Fe^{3+} , Mn^{2+} 和 Ni^{3+} 在 GaN 晶体^[26])中发现。这是由于杂质离子的性质(如电荷、电负性等)和大小与基质离子不一致引起。

EPR 实验只给出了 ZnO: V^{3+} 超精细结构常数 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的绝对值, 而未给出它们的符号。我们的计算表明, A_{\parallel} 和 A_{\perp} 应为负值。这一点与 V^{3+} 离子在大量其它晶体中获得的超精细结构常数的符号一致^[16], 这不仅确定了 ZnO: V^{3+} 中 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的符号, 也进一步说明上述计算结果是合理的。

参 考 文 献

- [1] Sun Y, Ketterson J B, Wong G K L. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2322.
- [2] Look C D, Mater. Sci. Engineering, B, 2001, 80: 383.
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 2230.
- [4] Chen Y, Tuan N T, Segawa Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 1469.
- [5] Vlasenko L S, Watkins G D, Helbig R. Phys. Rev. B, 2005, 71: 115205.
- [6] Holton W C, Schneider J, Estle T L. Phys. Rev., 1964, 133(6A): 1638.
- [7] LÜ Shu-chen, SONG Hong-wei, HUANG Shi-hua(吕树臣, 宋宏伟, 黄世华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1920.
- [8] Heitz R, Hoffman A, Hausmann B, et al. J. Lumin., 1991, 48/49: 689.
- [9] Coffman R E, Himaya M I, Nyeu K. Phys. Rev. B, 1971, 4: 3250.
- [10] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal. New York: Academic Press, 1970.
- [11] Abragam A, Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition-Metal Ions. London: Oxford University Press, 1970.
- [12] Zhao M G, Xu J A, Bai G B, et al. Phys. Rev. B, 1983, 27: 1516.
- [13] XU Chang-tan, ZHOU Zhi-ming(许长潭, 周志明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 298.
- [14] Zheng W C, Fan Y J— Wu X X. Z. Naturforsch. A, 2005, 60: 433.
- [15] Griffith J S. The Theory of Transition-Metal Ions. London: Cambridge University Press, 1964.
- [16] McGarvey B R. J. Phys. Chem., 1967, 71: 51.
- [17] Curie D, Barthou C, Canny B. J. Chem. Phys., 1974, 61: 3048.
- [18] Newman J D, Ng B. Rep. Prog. Phys., 1989, 52: 699.
- [19] Zheng W C, Wu S Y, Gong M, et al. Phys. Rev. B, 2002, 66: 245206.
- [20] Yu W L, Zhao M G. Phys. Rev. B, 1988, 37: 9254.
- [21] Yeom T H, Shoh M G, Du M L, et al. Phys. Rev. B, 1996, 53: 3415.
- [22] Rudowicz C, Zhou Y Y, Journal of Magnetism and Magnitic Materils, 1992, 111: 153.
- [23] Edgar A. J. Phys. C, 1976, 9: 4304.
- [24] Schulz H, Thiemann K H. Solid State Commun., 1979, 32: 783.
- [25] Zheng W C, Wu S Y, Dong H N, et al. Spectrochim. Acta A, 2002, 58: 537.
- [26] Zheng W C, Wu S Y, Zi J. Z. Naturforsch. A, 2001, 56: 473.

Investigation of Optical and EPR Spectra of ZnO : V³⁺ Crystal

FENG Wen-lin^{1,3}, WU Xiao-xuan^{2,3,4}, ZHENG Wen-chen^{3,4}

1. Department of Applied Physics, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China

2. Department of Physics, Civil Aviation Flying Institute of China, Guanghan 618307, China

3. Department of Material Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China

4. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract In the present paper, the 45×45 energy matrix of the $3d^2$ ions in trigonal symmetry with the strong-field-coupling mechanism is established. The forty-five optical energy levels and five EPR parameters (including the zero-field splitting D , g factors g_{\parallel} , g_{\perp} and hyperfine structure constants A_{\parallel} , A_{\perp}) of ZnO : V³⁺ cryst are calculated from the diagonalization of this complete energy matrix. The calculated results are in agreement with the observed values. Based on the calculation, it was found that the local structure of V³⁺ impurity center is different from the corresponding structure in the host crystal, i. e., the V³⁺ ion in ZnO does not occupy the exact Zn²⁺ site, but is displaced by $\Delta Z \approx 0.003$ nm along the c_3 axis. The reasonableness of these results is discussed.

Keywords Optical spectra; Electron paramagnetic resonance (EPR); Crystal field theory; ZnO:V³⁺

(Received Apr. 4, 2006; accepted Sep. 17, 2006)